

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2000-173624

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 11-078885

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 24.03.1999

(72)Inventor : HITOMI SHUJI

(30)Priority

Priority number : 10296157

Priority date : 03.10.1998

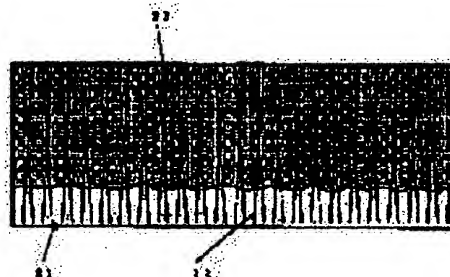
Priority country : JP

(54) ELECTRODE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the performance of a fuel cell electrode by densifying a porous conductive base material with securing gas channels of a porous electron conductive base material, and by equalizing the thickness of an electrode catalyst layer.

SOLUTION: In this fuel cell electrode, wherein an electrode catalyst layer 21 containing a solid polymer electrolyte and catalyst particles and a porous conductive base material 22 are laminated, the porous conductive base material 22 includes a porous resin. For example, a solution of a resin in a solvent (a) is stored in the porous conductive base material 22, the conductive base material 22 is immersed in a solvent (b) which is insoluble in the resin but soluble in the solvent (a) to form the porous resin in the conductive base material 22, then the conductive base material 22 is joined with the electrode catalyst layer 21 to form a fuel cell electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-173624
(P2000-173624A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000. 6. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M	B 5 H 0 1 8
	4/88		C 5 H 0 2 6
	8/02		E
	8/10		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-78885
(22) 出願日 平成11年3月24日 (1999. 3. 24)
(31) 優先権主張番号 特願平10-296157
(32) 優先日 平成10年10月3日 (1998. 10. 3)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

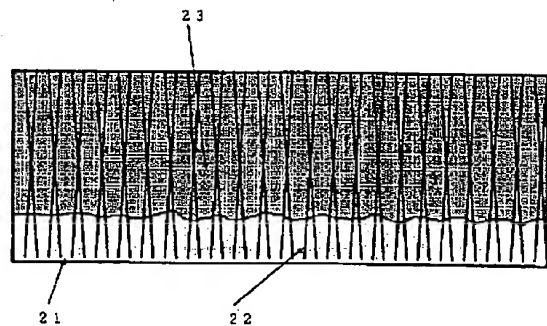
(71) 出願人 000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地
(72) 発明者 人見 周二
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地 日本電池株式会社内
F ターム (参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB03
BB05 BB08 CC06 DD08 EE03
EE05 EE18 EE19
5H026 AA06 BB01 BB02 BB03 BB04
CC01 CX05 EE02 EE05 EE19

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 多孔質体の電子伝導基材のガスの流路を確保しながら、多孔質体の導電性基材を緻密にし、電極触媒層の厚みを均一にすることで、燃料電池電極の高性能化を図る。

【解決手段】 固体高分子電解質と触媒粒子を含んでなる電極触媒層と、多孔質体の導電性基材とが積層されてなる燃料電池用電極において、多孔質体の導電性基材を有孔性樹脂を備えた構造とする。例えば、多孔質体の導電性基材に、樹脂を溶媒 a で溶解した溶液を含ませた後、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b にこれを浸漬させ、多孔質体の導電性基材に有孔性樹脂を配した後、これを電極触媒層と接合することによって作製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質と触媒粒子とを含んでなる電極触媒層と、多孔質体の導電性基材とが積層されてなる燃料電池用電極において、多孔質体の導電性基材が有孔性樹脂を備えていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】 上記有孔性樹脂が、樹脂を溶解した溶液の溶媒aを、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒aと相溶性のある溶媒bで置換して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用電極。

【請求項3】 上記有孔性樹脂がフッ素樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池用電極。

【請求項4】 上記有孔性樹脂がポリフッ化ビニリデン(PVdF)系樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池用電極。

【請求項5】 上記有孔性樹脂がフッ化ビニリデン重合体(PVdF)であることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池用電極。

【請求項6】 多孔質体の導電性基材が炭素材料よりなることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の燃料電池用電極。

【請求項7】 多孔質体の導電性基材に、樹脂を溶媒aで溶解した溶液を含ませた後、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒aと相溶性のある溶媒bにこれを浸漬させ、多孔質体の導電性基材に有孔性樹脂を配した後、該導電性基材と電極触媒層とを接合することを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6記載の燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は燃料電池用電極およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質型燃料電池はイオン交換膜を電解質とし、このイオン交換膜の両面に電極触媒層と多孔質体の導電性基材よりなるアノードとカソードの各電極を接合して構成され、アノードに水素、カソードに酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。各電極で生じる電気化学反応を下記に示す。

【0003】 アノード： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$

カソード： $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$

全反応： $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$

この反応式から明らかなように、各電極の反応は、活物質であるガス（水素または酸素）、プロトン（ H^+ ）および電子（ e ）の授受が同時におこなうことができる三相界面でのみ進行する。

【0004】 燃料電池の電極は、図4に示されるように、触媒粒子41と固体高分子電解質42とが混ざり合っており、これらが三次元に分布するとともに、内部に複数の細孔44が形成された多孔性の電極触媒層47と、多孔

質体の導電性基材46を含むガス拡散層48よりなる。

【0005】 多孔質体の導電性基材は、触媒層の表層に一定の空間を設けて、電池外部から供給される活物質である酸素、水素を触媒層の表層まで運ぶ流路の確保および、カソードの触媒層で生成された水を触媒層の表層から電池の系外に排出する流路を確保するガス拡散層としての役目を担っている。

【0006】 一方触媒層は、触媒粒子41が電子伝導チャンネルを形成し、固体電解質42がプロトン伝導チャンネルを形成し、細孔44が触媒層の表層まで運ばれた酸素または水素を電極の深部にまで供給し、電極（カソード）の深部で生成された水を電極の表層にまで排出する供給排出チャンネルを形成している。そして電極触媒層内にこれら3つのチャンネルが三次元的に広がり、ガス、プロトン（ H^+ ）および電子（ e ）の授受を同時におこなうことのできる三相界面が無数に形成されて、電極反応の場を提供している。

【0007】 尚、図において、43はPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粒子を示し、触媒電極層の細孔内および表層に撥水性を付与する役目を担う。さらに、45はイオン交換膜を示す。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 一般的に電極反応に関与する電極触媒層の厚みは5～10μmといわれており、それ以上の厚みの電極部では、電極内のガスの供給が追いつかずに、無駄になるばかりか、ガスの流路を確保するはずの多孔質体の導電性基材の機能を阻害する。そのために、触媒層の膜厚制御は電極の高性能化をはかる上で非常に重要な意味を持つ。

【0009】 しかし、従来の多孔質体の導電性基材であるカーボンペーパーなどは、一般に5～10μm程度の繊維系の炭素繊維を不織布状に成形したものであり、その平均細孔径は10～20μm程度である。そのため、膜厚5～10μmの触媒層を均一に塗布することは、かなり困難である。カーボンペーパー上に成膜した際の断面図を図3に示す。ここで、31は電極触媒層を、32は多孔質体の導電性基材をあらわす。多孔質体の導電性基材の孔径が大きく、粗いために、そこに塗布された触媒層の厚みが不均一であることがわかる。

【0010】 これを回避するには、導電性基材の多孔度を小さくして、緻密にすればよいのだが、そうすればガスの流路の確保が困難になってしまう。

【0011】 以上に鑑み、本発明は有効性の樹脂を用いて、多孔質体の導電性基材のガスの流路を確保しながら、多孔質体の導電性基材を緻密にし、電極触媒層の厚みを均一にすることで、燃料電池電極の高性能化を図るものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明の燃料電池用電極は、固体高分子電解質と触媒粒子とを含んでなる電極触

媒層と、多孔質体の導電性基材とが積層されてなる燃料電池用電極において、多孔質体の導電性基材が有孔性樹脂を備えていることを特徴とする。

【0013】上記有孔性樹脂としては、例えば、樹脂を溶解した溶液の溶媒aを、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒aと相溶性のある溶媒bで置換して得られたものが好ましく、また、上記有孔性樹脂は、例えばフッ素樹脂であるのが良く、例えば、有孔性樹脂がポリフッ化ビニリデン(PVdF)系樹脂であるのが良い。

【0014】また、多孔質体の導電性基材は、例えば、炭素材料であることが好ましい。

【0015】本発明の燃料電池用電極の製造方法は、上記本発明の電極の製造に適したものであって、多孔質体の導電性基材に、樹脂を溶媒aで溶解した溶液を含ませた後、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒aと相溶性のある溶媒bにこれを浸漬させ、多孔質体の導電性基材に有孔性樹脂を配した後、これを電極触媒層と接合することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る燃料電池用電極の構造例を図で示しながら説明することによって、本発明についてさらに具体的に説明する。

【0017】図2は、本発明に係る燃料電池用電極の構造を示す模式図である。同図において、21は電極触媒層を、22は多孔質体の導電性基材を、そして23は有孔性樹脂をあらわす。本発明による多孔質体の導電性基材は、その孔部に有孔性樹脂を配しているために緻密であり、そのために電極触媒層の厚みがほぼ均一となる。

【0018】また有孔性の樹脂は、これらの図のように多孔質体の導電性基材の全面すべてに配してもよいが、その表層のみに、また、片面のみになど、多孔質体の導電性基材の一部に配してもよい。

【0019】本発明の電極において用いられる触媒粒子としては、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスニウムなどの白金族金属およびその合金粒子、またはこれらの触媒を担持した触媒担持カーボンが適しており、固体高分子電解質としては、イオン交換樹脂からなるものが好ましく、パーフルオロスルホン酸またはスチレンージビニルベンゼン系のスルホン酸型固体高分子電解質が好ましい。

【0020】また、本発明に用いられる多孔質体の導電性基材は、発泡ニッケル、チタン繊維焼結体でもよいが、導電性などの面で炭素繊維などの焼結体である炭素材料からなるものが好ましい。

【0021】ここで、活物質の供給、排出がスムーズに行われるように有孔性樹脂の細孔は連続気泡が望ましい。また、孔径としては、平均孔径1μm以下さらに好ましくは0.2μm以下であることが、有孔性樹脂の多孔度は45%以上であることが、厚みの均一な電極触媒層を形成する上で好ましい。緻密な連続気泡が得られる

有孔性ポリマーの製法として溶媒抽出法を用いることが好ましい。すなわち、樹脂を溶解した溶液の溶媒aを、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒aと相溶性のある溶媒bで置換することにより、樹脂を溶解した溶液中の溶媒aを抽出して、溶媒aが除去された部分が孔となって有孔性樹脂を得るものである。

【0022】ここで、本発明に用いる樹脂は、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレンもしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよく、また、上記樹脂を構成する各種モノマーを共重合させた樹脂を用いてもよいが、好ましくは撥水性の高いフッ素樹脂、例えば三フッ化塩化エチレン共重合体(PTFE)、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)、フッ化ビニル重合体(PVF)などの含フッ素ホモポリマーまたは、エチレン・四フッ化エチレン共重合体(ETFE)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体(EPE)、フッ化ビニリデン共重合体などの含フッ素コポリマーが好ましいし、これらの混合物でもよい。

【0023】そして、先の溶媒抽出法による有孔性フッ素樹脂作製の際に、微細で均一な孔が得られることにより、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体(P(VdF-HFP))または、フッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体(P(VdF-TFP))などのポリフッ化ビニリデン(PVdF)系樹脂が好ましい。中でも、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)または、P(VdF-HFP)が好ましい。特に、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)を用いると撥水性が高くなり、高い撥水性を持たせたい場合に好ましく、P(VdF-HFP)を用いると有孔性樹脂が柔らかくなり、柔軟性を持たせたい場合に好ましい。

【0024】樹脂を溶解する溶媒aとしては、樹脂を溶解するものであればよく、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の炭酸エステル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル、ジメチルアセトアミド、1-メチルピロリジノン、n-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0025】抽出用溶媒bとしては水または水とアルコールの混合溶液が安価で好ましい。とくに、有孔性樹脂の多孔度を小さくしたい場合には水とアルコールの混合

溶液が好ましい。

【0026】これらの組み合わせにおいて、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)またはP(VdF-HFP)を、*n*-メチルピロリドン(NMP)に溶解させたものを、水または水とアルコールの混合溶液で抽出したものが、撥水性、孔径の均一性などの面で好ましい。

【0027】このような本発明の有孔性樹脂を配する多孔質体の導電性基材は、樹脂を溶媒aにより溶解した溶液を、塗布または浸漬などにより多孔質体の導電性基材に含ませた後に、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒aと相溶性のある溶媒bで溶媒aを置換することにより得られる。

【0028】また、本発明の有孔性の樹脂を配する多孔質体の導電性基材に電極触媒層を接合する方法としては、多孔質体の導電性基材に有効性の樹脂を配したのち、この基材上に触媒担持カーボン粒子と固体高分子電解質溶液および必要に応じてPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)粒子分散溶液を加えた電極触媒層のペーストを、はけやスプレーを用いて塗布することにより、またはスクリーン印刷法、ドクターブレード法などによりこの導電性基材上に直接製膜したり、また、高分子フィルム上に上記の方法などにより製膜された触媒層をホットプレス法などを用いて、あらかじめ有孔性の樹脂を配した多孔質体の導電性基材に転写する方法がある。

【0029】または、イオン交換膜上に上記の方法などを用いて電極触媒層を接合した後、さらにその外側にあらかじめ有孔性の樹脂を配した多孔質体の導電性基材をホットプレスまたは圧接する方法などがある。

【0030】

【実施例】以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【0031】【実施例1】導電性多孔質体のカーボン電極基材(0.5mm厚、平均繊維系10μm、平均細孔径10μm、多孔度75%)にフッ化ビニリデン重合体(PVdF)の濃度が20wt%となるようにNMPに溶解させた溶液を真空含浸させた後、水の中に10分間浸漬して、有孔性のPVdF樹脂を備えた導電性多孔質体のカーボン電極基材を得た。

【0032】さらに、白金担持カーボン(田中貴金属製、10V30E:Valcan XC-72に白金を30wt%担持)と固体高分子電解質溶液(アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液)およびPTFE粒子分散溶液(三井デュボンフロケミカル社製、テフロン3.0J)よりなる電極触媒層のペーストを、スプレーにより上記カーボン電極基材に塗布し、燃料電池用電極Aを得た。

【0033】電極Aの白金量は、約1.0mg/cm²となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量および塗布量を調整した。

【0034】さらに、電極Aをホットプレス(140℃)にてイオン交換膜(デュボン社製、ナフィオン、膜厚約50μm)の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセルAを得た。

【0035】【比較例1】PTFE分散溶液により撥水性を施した導電性多孔質体のカーボン電極基材(0.5mm厚、平均繊維系10μm、平均細孔径10μm、多孔度75%)に、白金担持カーボン(田中貴金属製、10V30E:Valcan XC-72に白金を30wt%担持)と固体高分子電解質溶液(アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液)およびPTFE粒子分散溶液(三井デュボンフロケミカル社製、テフロン3.0J)よりなる電極触媒層のペーストを、スプレーにより塗布し、燃料電池用電極Bを得た。

【0036】電極Bの白金量は、約1.0mg/cm²となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量を調整した。

【0037】さらに、電極Bをホットプレス(140℃)にてイオン交換膜(デュボン社製、ナフィオン、膜厚約50μm)の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセルBを得た。

【0038】これらのセルの供給ガスに酸素、水素を用いた際の電流-電圧特性を図1に示す。

【0039】運転条件は、供給ガス圧は2気圧で、それぞれ80℃の密閉水槽中でバブリングすることで加湿した。そして、セルの運転温度は75℃とし、各電流値での測定時の保持時間は5分とした。

【0040】図より、本発明によるセル(A)は、従来のもの(B)に比べて、各電流密度において出力電圧が高いことがわかる。これは従来の電極は、触媒層の厚みが不均一であるために、有効に働かない触媒層が分布しているのに対して、本発明による電極は、電極触媒層の厚みが一定(5~10μm)に制御されているために、すべての触媒層が有効に働き、従来の電極触媒層に比べて実際に作用する電極触媒層面積が大きいためである。

【0041】

【発明の効果】本発明の有孔性樹脂を備えた多孔体の電子導電性基材を用いた燃料電池用電極によれば、電極触媒層の厚みを均一にすることが可能で、すべての電極材料が電極反応に有効に働くために、従来の電極に比べて実際に作用する電極面積が大きくなり、高性能な燃料電池の製造が可能となる。また、本発明の製造方法によれば、高性能な燃料電池の製造が可能な電極を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】セルの電流-電圧特性を示す図。

【図2】本発明に係る燃料電池用電極の構造を示す模式図。

【図3】従来の燃料電池用電極の導電性基材部の断面

構造を示す模式図。

【図4】 従来の燃料電池用電極の構造を示す模式図。

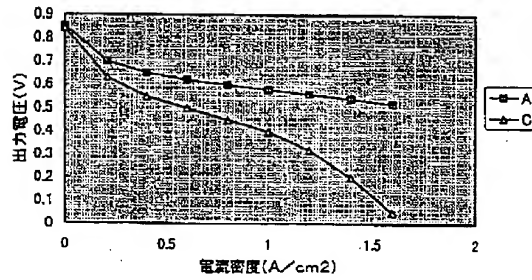
【符号の説明】

21：電極触媒層

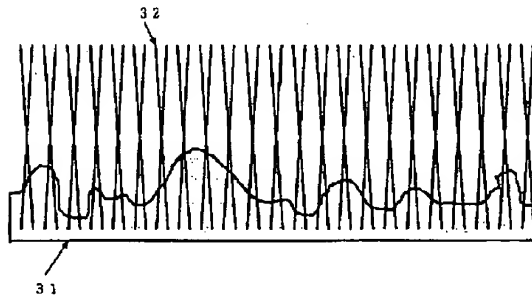
22：電子導電性基材

23：有孔性樹脂

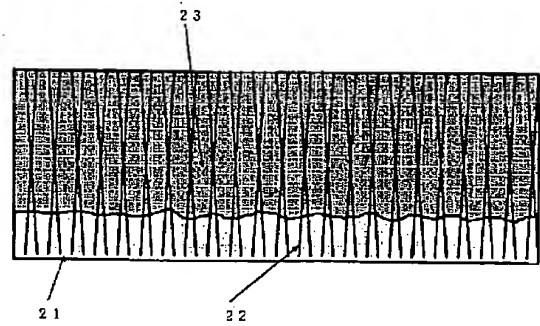
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

